



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 30 376 A 1**

⑤ Int. Cl.⁶:
B 01 J 31/00
B 01 J 31/22
C 07 D 301/12
C 07 B 33/00
C 07 B 41/00
// (B 01 J 31/22,
101:90)(B 01 J 31/22,
101:42)

②① Aktenzeichen: 197 30 376.5
② Anmeldetag: 16. 7. 97
④ Offenlegungstag: 21. 1. 99

DE 197 30 376 A 1

⑦① **Anmelder:**
Solvay Deutschland GmbH, 30173 Hannover, DE

⑦② **Erfinder:**
Santen, Rutger Anthony van, Prof. Dr., GG Geldrop,
NL; Abbenhuis, Hendrikus Cornelius Louis, Dr., GK
Breda, NL; Krijnen, Simon, Eindhoven, NL;
Hanssen, Rob Willem Johan Maria, XZ Meijel, NL

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Verfahren zur Herstellung eines Trägerkatalysators
⑤⑦ Erfindungsgemäß werden durch Imprägnieren oder
Tränken von kristallinem oder amorphem Trägermaterial
auf der Basis von SiO₂ mit einem Porendurchmesser von
20 bis 250 Å mit Silasesquioxan-Metallkomplexen Träger-
katalysatoren hergestellt, die zur Oxidation oder Epoxida-
tion von ungesättigten Kohlenwasserstoffen oder Alko-
holen geeignet sind.

DE 197 30 376 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Trägerkatalysators, der Silasesquioxan-Metallkomplexe als katalytisch aktive Verbindungen enthält, sowie die Verwendung dieser Trägerkatalysatoren zur Oxidation oder Epoxidation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen oder Alkoholen.

Es ist bekannt, kristallines Titansilikalit (EP 100 119) als Katalysator zur selektiven Oxidation mit H_2O_2 -Lösungen zu verwenden.

Es ist ebenfalls bekannt, daß amorphe TiO_2 - SiO_2 -Oxide selektive Oxidationen mit org. Hydroperoxiden katalysieren können.

Die Wirkung von Silasesquioxan-Titankomplexen als homogener Katalysator ist ebenfalls bekannt.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, einen heterogenen Katalysator auf der Basis von Silasesquioxan-Metallkomplexen bereitzustellen.

Der Katalysator soll sich durch eine hohe Wirtschaftlichkeit auszeichnen. Er soll eine hohe Lebensdauer aufweisen, thermisch und luftstabil sein sowie leicht abtrennbar sein.

Erfindungsgemäß werden an sich bekannte kristalline oder amorphe Trägermaterialien auf der Basis von SiO_2 , mit einem Porendurchmesser von 20 bis 250 Å, vorzugsweise 20 bis 40 Å, insbesondere 20 bis 27 Å mit einer Silasesquioxan-Metallkomplex-Lösung imprägniert bzw. getränkt.

Als Silasesquioxan-Metallkomplexe im Sinne der Erfindung werden die Komplexe verstanden, die durch Umsetzung einer Metallverbindung der allgemeinen Formel I



in der

M für Metalle der vierten bis siebten Nebengruppe des PSE, insbesondere für Titan, Zirkon, Hafnium, Chrom, Wolfram, Molybdän, Vanadium, Niob, Tantal oder Rhenium, vorzugsweise für Titan oder Zirkon, steht,

Z für Halogen, insbesondere Chlor oder Y,

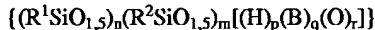
Y für C_1 - C_{20} alkyl- oder aryl-Gruppen, die kein Betawasserstoffatom enthalten, insbesondere für methyl, benzyl, neopentyl, xylyl, mesityl, neophil, adamantyl, für silyl, fluorenyl, indenyl, cyclopentadienyl, wobei die einzelnen Liganden durch C_1 - C_4 -alkyl-, C_1 - C_4 -alkylsilyl-, alkoxy-, aryl- oder arylsilyl-Gruppen substituiert sein können,

für oxo, imido, Halogen, OR wobei R Wasserstoff, C_1 - C_{20} alkyl, insbesondere methyl, ethyl, isopropyl, tert.-butyl, aryl, insbesondere benzyl, phenyl, toluyl, naphthyl, xylyl steht,

wobei Y gleich oder verschieden sein kann und

x 0 bis 4 bedeuten

und mindestens einem Silasesquioxan der allgemeinen Formel II



in der

R^1 C_3 - C_{10} -cycloalkyl, insbesondere cyclopentyl, cyclohexyl, cycloheptyl, norbornyl

R^2 OH

B SiR^3 , wobei R^3 C_1 - C_4 -alkyl, insbesondere methyl, aryl, insbesondere phenyl

oder $SiMe_2(CH_2)_sCH=CH_2$, $SiMe_2(CH_2)_sCH_2CH_2A$, $SiMe_2(CH_2)_sCHACH_3$, wobei A für OH, COOH, NH_2 , SO_3^- , COO^- und s für 1 bis 20 steht, sein kann,

y für 2 und 3 steht und

R^1 und R^3 durch Halogen oder OH funktionalisiert sein können und

n 6 und 7

m 0 und 1

p 0 bis 4

q 0 bis 2

r 0 bis 2

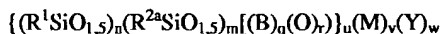
bedeuten,

in einem organischen Lösungsmittel, z. B. einen alkylierten aromatischen Kohlenwasserstoff, vorzugsweise Toluol, gegebenenfalls in Gegenwart einer basischen Verbindung, unter Rühren bei $-80^\circ C$ bis $+80^\circ C$ erhalten werden, wie in der deutschen Offenlegungsschrift . . . (197 15 786.6) beschrieben.

Als basische Verbindung wird vorzugsweise Pyridin verwendet.

Die Nebenprodukte werden durch einfaches Zentrifugieren abgetrennt.

Aus der überstehenden Lösung werden die Silasesquioxan-Metallkomplexe der allgemeinen Formel III



in der

R^1 , B, M, Y, n, m, q, r die obengenannte Bedeutung haben,

R^{2a} Sauerstoff

u 1 oder 2

v 1 bis 4

w 0 bis 12

bedeuten,

z. B. durch Zugabe von Acetonitril direkt gefällt und in bekannter Weise gereinigt, z. B. durch Umkristallisation.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden Silasesquioxan-Titankomplexe, insbesondere $[(c-C_6H_{11})_7 Si_7O_{12}]Ti(\eta^5-C_5H_5)$ als katalytische Verbindung verwendet.

Als Trägermaterial im Sinne der Erfindung sind amorphe Trägermaterialien auf Basis von SiO_2 zu verstehen, die in bekannter Weise nach einem Sol-Gel-Verfahren hergestellt werden und die sich durch hohe Porosität und gleichmäßige Porenverteilung auszeichnen.

Trägermaterial im Sinne der Erfindung sind auch zeolithische Trägermaterialien, die mesoporös sind und einen Porendurchmesser von 20 bis 100 Å haben, z. B. MCM-41.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist das Trägermaterial reines SiO_2 .

Gemäß einer anderen bevorzugten Ausführungsform enthält das Trägermaterial neben SiO_2 auch Aluminium in oxidischer Form, z. B. 0,1 Gew.-% Aluminium oder mehr.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden Trägermaterialien verwendet, die folgende Parameter aufweisen.

Trägermaterial	BET-Oberfläche m^2/g	Porendurchmesser nm	Mikroporenvolumen cm^3/g	Makroporenvolumen cm^3/g
MCM-41	552	2,9	0,2	0,15
$Al_2O_3 \cdot SiO_2$	759	2,7	0,51 Gesamtporenvolumen	

Es wurde gefunden, daß neben dem Porendurchmesser des Trägermaterials auch der Aluminiumgehalt des Trägermaterials bedeutsam ist.

Das Si/Al-Atom-Verhältnis von MCM-41 kann zwischen 12 und ∞ , vorzugsweise 12 und 200 variieren.

Das Trägermaterial im Sinne der Erfindung kann einen Aluminiumgehalt (in oxidischer Form) von maximal 15 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 5 Gew.-% aufweisen.

In Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt des Trägermaterials erfolgt vor oder nach der Imprägnierung mit der Aktivkomponente eine Silylierung des Trägermaterials.

Es hat sich als günstig erwiesen, Trägermaterial ab einem Aluminiumgehalt von ca. 0,5 Gew.-% vorzugsweise 0,2 Gew.-% zu silylieren.

Als Silylierungsmittel werden vorzugsweise Verbindungen der allgemeinen Formel IV



in der

X Halogen oder ORT

R^4, R^5 aryl, vorzugsweise phenyl, C_1 bis C_{10} -alkyl, C_1 bis C_{10} -cycloalkyl, vorzugsweise methyl, wobei die einzelnen Substituenten gleichfalls durch aryl oder C_1 - C_{10} alkyl substituiert sein können, und $n = 0$ bis 4

bedeuten, verwendet.

Erfindungsgemäß wird bei einem Aluminiumgehalt von 0,2 bis 15 Gew.-% Aluminium das Trägermaterial vor oder nach der Imprägnierung mit dem Silasesquioxan-Metallkomplex silyliert, um die Hydrophobie des Trägermaterials einzustellen. Die Silylierung des Trägermaterials erfolgt in an sich bekannter Weise, indem das Silylierungsmittel, z. B. Dichlordiphenylsilan oder Dichlordimethylsilan mit dem Trägermaterial in Kontakt gebracht wird.

Vorzugsweise erfolgt die Silylierung durch Kochen am Rückfluß.

Als Lösungsmittel für die Imprägnierung oder Silylierung sind die an sich bekannten organischen Lösungsmittel geeignet.

Insbesondere sind für die Imprägnierung Lösungsmittel geeignet, in denen die verwendeten Silasesquioxan-Metallkomplexe löslich sind.

Vorzugsweise werden Hexan, Methylendichlorid oder Toluol verwendet.

Die Silylierung erfolgt vorzugsweise in Gegenwart von Hexan.

Der erfindungsgemäß hergestellte Trägerkatalysator zeichnet sich durch eine hohe Wirtschaftlichkeit aus. Im beobachteten Versuchszeitraum trat kein Leaching-Effekt auf. Der Katalysator ist thermisch stabil, luftstabil und weist eine hohe Abriebfestigkeit auf. Er ist leicht aus den Reaktionsgemischen abtrennbar, z. B. durch einfaches Filtrieren. Es wurde gefunden, daß der Katalysator ohne Aktivitätsverlust mindestens drei Reaktionszyklen z. B. einer Epoxidierung von Alkenen standhält.

Der erfindungsgemäß hergestellte Trägerkatalysator kann sowohl in Pulverform als auch als stückiger Formkörper verwendet werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Trägerkatalysatoren. Sie umfassen kristallines oder amorphes Trägermaterial auf Basis von SiO_2 mit einem Porendurchmesser von 20 bis 250 Å, vorzugsweise 20 bis 40 Å, und Silasesquioxan-Metallkomplexe der allgemeinen Formel III als katalytisch aktive Verbindung. Die Komplexe der Formel III sind weiter oben erläutert. Die katalytisch aktive Verbindung (man kann eine Verbindung der Formel III einsetzen, gewünschtenfalls aber auch mehrere Verbindungen der Formel III) ist dann im Trägermaterial getränkt oder imprägniert enthalten. Da die katalytisch aktive Verbindung somit im Porensystem des Trägermaterials mit Mesoporen eingelagert ist, tritt kein Leaching auf.

Bevorzugte Ausführungsformen des Trägermaterials und der Sesquisiloxan-Metallkomplexe sind weiter oben beschrieben. Ein besonders bevorzugter Trägerkatalysator weist einen Gehalt von 0,2 bis 15 Gew.-% Aluminium, insbesondere 0,2 bis 5 Gew.-% Aluminium, auf.

Aluminiumhaltige Trägerkatalysatoren, z. B. mit mehr als 0,5 Gew.-% Aluminium sind vorzugsweise silyliert. Beson-

ders vorteilhaft liegen Trägerkatalysatoren mit einem Gehalt von Aluminium im Trägermaterial ab 0,2 Gew.-% silyliert vor. Bevorzugte Silylierungsmittel sind weiter oben beschrieben. Auf diese Weise sind Trägerkatalysatoren mit eingestellter Hydrophobie des Trägermaterials erhältlich.

Die erfindungsgemäß hergestellten Trägerkatalysatoren sind geeignet die Oxidation oder die Epoxidation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, vorzugsweise von Alkenen oder Alkoholen, insbesondere in Gegenwart von tert. Butylhydroperoxid (TBHP), zu katalysieren.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, jedoch nicht einschränken.

Beispiele

Beispiel 1

Imprägnierung des Trägerkatalysators

50 ml einer 10^{-3} -molaren Lösung von $[(C-C_6H_{11})_7Si_7O_{12})-Ti(\eta^5-C_5H_5)]$ in Hexan werden langsam in eine Suspension von 2 g MCM-41 und 50 ml Hexan eingebracht und 24 Stunden gerührt.

Der Katalysator wird abfiltriert, dreimal mit je 20 ml Hexan gewaschen und 24 Stunden bei 80°C getrocknet. Zusammensetzung: 1,2 mg Ti/g Träger

Beispiel 2

Silylierung des Trägerkatalysators

0,5 g eines gemäß Beispiel 1 imprägnierten Trägerkatalysators mit einem Si/Al-Verhältnis von 42 (Atomverhältnis) werden mit einer Lösung von 70 ml Hexan und 2,5 g Dichlordiphenylsilan 72 Stunden am Rückfluß gekocht. Der Katalysator wird abfiltriert, je dreimal mit je 20 ml Hexan und Aceton gewaschen und bei 80°C 24 Stunden getrocknet. Zusammensetzung: 1,2 mg Ti/g Träger

Beispiel 3

Silylierung des Trägerkatalysators

Ein amorphes Trägermaterial auf Basis von SiO_{21} das nach einem Sol-Gel-Verfahren hergestellt wurde, mit einer BET-Oberfläche von 759 m^2/g , einem Gesamtporenvolumen von 0,51 cm^3/g und einem Aluminiumoxidgehalt von 2,7 Gew.-% wird analog Beispiel 1 imprägniert und analog Beispiel 2 silyliert. Zusammensetzung: 1,2 mg Ti/g Träger

Beispiele 4-6

Epoxidation von Cycloocten

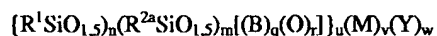
1,6 mmol Cycloocten und 1,6 mmol tert. Butylhydroperoxid werden in 1 ml Hexan gemischt. In Gegenwart von 60 mg Ti-Katalysator erfolgt die Umsetzung bei 50°C. Ergebnisse siehe Tabelle 1.

Tabelle 1

Ti-Katalysator Si/Al-Verhältnis	Umsatz nach 22 h (%)	
125	65	silyliert
∞	84	—
∞	77	silyliert

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Trägerkatalysatoren, die Silasesquioxan-Metall-Komplexe der allgemeinen Formel III



in der

R^1 C_5 - C_{10} -cycloalkyl-, norbornyl

R^{2a} Sauerstoff

B SiR^3 , wobei R^3 , C_1 - C_4 -alkyl, aryl sein kann,

$\text{SiMe}_2(\text{CH}_2)_s \text{CH} = \text{CH}_2$, $\text{SiMe}_2(\text{CH}_2)_s \text{CH}_2\text{CH}_2\text{A}$, $\text{SiMe}_2(\text{CH}_2)_s \text{CHACH}_3$, wobei A für OH, COOH, NH_2 , SO_3^- , COO^- , und s für 1 bis 20 steht,

y für 2 und 3 steht und

R^1 und R^3 durch Halogen oder OH funktionalisiert sein können,

M Metalle der 4. bis 7. Nebengruppe des PSE C_1 - C_{20} -alkyl- oder aryl-Gruppen, die kein Betawasserstoffatom enthalten, z. B. methyl, benzyl, neopentyl, xylyl, mesityl, neophil, adamantyl, silyl, fluorenyl, indenyl-, cyclopentadienyl-, wobei die einzelnen Substituenten durch C_1 - C_4 -alkyl-, C_1 - C_4 alkylsilyl, alkoxy-, aryl- oder arylsilyl-Gruppen substituiert sein können, oxo, imido, Halogen, OR wobei R Wasserstoff, C_1 - C_{20} -alkyl, insbesondere methyl, ethyl, isopropyl, tert. butyl, aryl, insbesondere benzyl, phenyl, toluyl, naphthyl, xylyl, bedeuten

wobei Y gleich oder verschieden sein kann

und

n 6 und 7

m 0 und 1

0 bis 2

r 0 bis 2

u 1 bis 2

v 1 bis 4

w 0 bis 12

bedeuten

als katalytische Verbindung enthalten, **dadurch gekennzeichnet**, daß kristallines oder amorphes Trägermaterial auf der Basis von SiO_2 mit einem Porendurchmesser von 20 bis 250 Å mit der katalytischen Verbindung imprägniert oder getränkt wird.

2. Verfahren zur Herstellung von Trägerkatalysatoren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial einen Porendurchmesser von 20 bis 40 Å hat.

3. Verfahren zur Herstellung von Trägerkatalysatoren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial 0,2 bis 15 Gew.-% Aluminium enthält.

4. Verfahren zur Herstellung von Trägerkatalysatoren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial vor oder nach der Imprägnierung mit der katalytischen Verbindung mit einem Silylierungsmittel behandelt wird.

5. Verfahren zur Herstellung von Trägerkatalysatoren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Silylierungsmittel Dichlordiphenylsilan oder Dichlordimethylsilan verwendet wird.

6. Verwendung der Trägerkatalysatoren gemäß Anspruch 1 bis 5 zur Oxidation oder Epoxidation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen oder Alkoholen.

7. Verwendung der Trägerkatalysatoren gemäß Anspruch 1 bis 6 zur Epoxidierung von Alkenen.

8. Trägerkatalysator, umfassend kristallines oder amorphes Trägermaterial auf Basis von SiO_2 mit einem Porendurchmesser von 20 bis 250 Å und einen oder mehrere Silasesquioxan-Metallkomplexe der allgemeinen Formel III als katalytisch aktive Verbindung.

9. Trägerkatalysator nach Anspruch 8, gekennzeichnet durch einen Porendurchmesser von 20 bis 40 Å.

10. Trägerkatalysator nach Anspruch 8 oder 9, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 0,2 bis 15 Gew.-% Aluminium im Trägermaterial.

11. Trägerkatalysator nach Anspruch 10 mit einem Aluminiumgehalt von mindestens 0,5 Gew.-%, dadurch gekennzeichnet, daß er silyliert ist.

- Leerseite -